

## (12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関  
国際事務局(43)国際公開日  
2005年9月15日 (15.09.2005)

PCT

(10)国際公開番号  
WO 2005/085153 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C04B 35/26, H01F 1/10
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/003568
- (22) 国際出願日: 2005年3月3日 (03.03.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2004-060245 2004年3月4日 (04.03.2004) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): TDK  
株式会社 (TDK CORPORATION) [JP/JP]; 〒1038272  
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 Tokyo (JP).

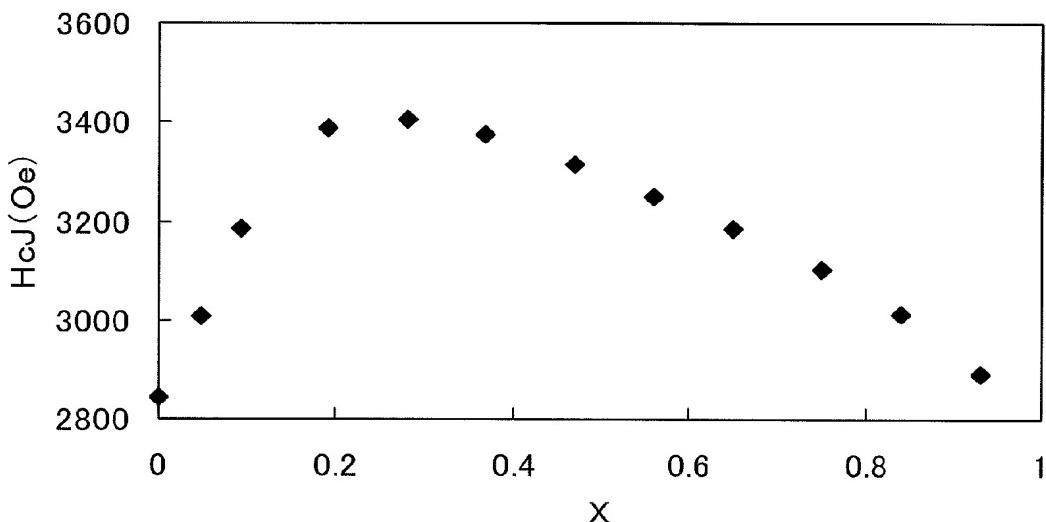
(72)発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 皆地 良彦 (MINACHI, Yoshihiko) [JP/JP]; 〒1038272 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 TDK株式会社内 Tokyo (JP). 伊藤 昇 (ITO, Noboru) [JP/JP]; 〒1038272 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 TDK株式会社内 Tokyo (JP). 長岡 淳一 (NAGAOKA, Junichi) [JP/JP]; 〒1038272 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 TDK株式会社内 Tokyo (JP). 倉澤 俊佑 (KURASAWA, Syunsuke) [JP/JP]; 〒1038272 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 TDK株式会社内 Tokyo (JP). 村瀬 琢 (MURASE, Taku) [JP/JP]; 〒1038272 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 TDK株式会社内 Tokyo (JP).

/続葉有/

(54) Title: FERRITE MAGNETIC MATERIAL, FERRITE SINTERED MAGNET AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称: フェライト磁性材料、フェライト焼結磁石及びその製造方法



WO 2005/085153 A1

(57) Abstract: A ferrite magnetic material, which comprises an oxide having a chemical composition wherein when the total constitutional ratio of respective metal elements of Sr, Ba and Fe is represented by the formula:  $Sr_{(1-x)}Ba_xFe^{2+}_aFe^{3+}_b$ ,  $0.03 \leq x \leq 0.80$ ,  $1.1 \leq a \leq 2.4$ ,  $12.3 \leq b \leq 16.1$  are satisfied. The above ferrite magnetic material can achieve the combination of a high coercive force (HcJ) and a high residual magnetic flux density (Br), which results in the improvement of magnetic characteristics, in particular coercive force, of a W type ferrite. The above ferrite magnetic material can be used for producing any of a ferrite sintered magnet, a ferrite magnet powder, a bonded magnet as a ferrite magnet powder to be dispersed in a resin, and a magnetic recording medium as a magnetic phase in the form of a film. In the case of a ferrite sintered magnet, a fine sintered structure having an average crystal grain diameter of  $0.6 \mu m$  or less can be formed.

(57) 要約: W型フェライトの磁気特性、特に保磁力を向上する。Sr、Ba及びFeそれぞれの金属元素の総計の構成比率を  $Sr_{(1-x)}Ba_xFe^{2+}_aFe^{3+}_b$  の式で表したとき、 $0.03 \leq x \leq 0$ .

/続葉有/



(74) 代理人: 大場 充 (OBA, Mitsuru); 〒1010032 東京都千代田区岩本町 1 丁目 4 番 3 号 KMビル 8 階 大場国際特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ヨーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:  
— 國際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

---

80、1.  $1 \leq a \leq 2$ . 4、12.  $3 \leq b \leq 16$ . 1 である組成を有する酸化物からなるフェライト磁性材料は、高い保磁力 ( $H_c J$ ) 及び残留磁束密度 ( $B_r$ ) を兼備することができる。このフェライト磁性材料は、フェライト焼結磁石、フェライト磁石粉末、樹脂中に分散されるフェライト磁石粉末としてボンド磁石、及び膜状の磁性相として磁気記録媒体のいずれかを構成することができる。フェライト焼結磁石の場合、平均結晶粒径が  $0.6 \mu m$  以下と微細な焼結組織を得ることができる。

## 明細書

### フェライト磁性材料、フェライト焼結磁石及びその製造方法 技術分野

[0001] 本発明はハードフェライト材料、特に六方晶W型フェライト磁石に好適に用いることのできるフェライト磁性材料に関するものである。

#### 背景技術

[0002] 従来、 $\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_{2/3}\text{O}_3$ に代表されるマグネットプランバイト型六方晶フェライト、つまりM型フェライトがフェライト焼結磁石の主流をなしてきた。このM型フェライト磁石については、フェライト結晶粒径を単磁区粒径に近づけること、フェライト結晶粒を磁気異方性方向に揃えること及び高密度化することを主眼に高性能化の努力が続けられてきた。その努力の結果、M型フェライト磁石の特性はその上限に近づいており、飛躍的な磁気特性の向上を望むのは難しい状況にある。

[0003] M型フェライト磁石を凌駕する磁気特性を示す可能性をもつフェライト磁石として、W型のフェライト磁石が知られている。W型フェライト磁石はM型フェライト磁石より飽和磁化( $4\pi I_{\text{S}}$ )が10%程度高く、異方性磁界が同程度である。特許文献1(特表2000-501893号公報)には、 $\text{SrO} \cdot 2(\text{FeO}) \cdot n(\text{Fe}_{2/3}\text{O}_3)$ であり、nが7.2~7.7を満足する組成からなり、焼結体の平均結晶粒径が $2\mu\text{m}$ 以下、(BH)<sub>max</sub>が5MGoe以上のW型フェライト磁石が開示されている。

また、特許文献2(特開平11-251127号公報)には、従来のM型フェライトを越える最大エネルギー積を有し、かつ従来とは異なる組成のW型フェライト磁石として、基本組成が原子比率で $\text{MO} \cdot x\text{FeO} \cdot (y-x/2)\text{Fe}_{2/3}\text{O}_3$ (MはBa、Sr、Pb、Laの内の1種または2種以上)、 $1.7 \leq x \leq 2.1$ ,  $8.8 \leq y \leq 9.3$ で表されることを特徴とするフェライト磁石が開示されている。特許文献2に開示された $\text{SrO} \cdot 2\text{FeO} \cdot 8\text{Fe}_{2/3}\text{O}_3$ の組成を有する磁石は、残留磁束密度(Br)が4800G、保磁力(iHc)が3000Oe、最大エネルギー積((BH)<sub>max</sub>)が5.5MGoeの特性を備えている。

[0004] 特許文献1:特表2000-501893号公報

特許文献2:特開平11-251127号公報

## 発明の開示

### 発明が解決しようとする課題

- [0005] 以上のようにW型フェライト磁石は種々検討されているが、より高い磁気特性が得られることが要求されている。特に、保磁力は3000Oe以上の値が得られることが、W型フェライトの実用化にとって重要である。もちろんその場合、残留磁束密度の低下を伴うことを避けなければならない。つまり、保磁力及び残留磁束密度の両者が高いレベルで兼備していることが、W型フェライトの実用化に不可欠である。
- [0006] 本発明は、このような技術的課題に基づいてなされたもので、W型フェライトの磁気特性、特に保磁力を向上することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

- [0007] 本発明者らは、これまでSrを単独で含む六方晶W型フェライトが検討されてきたものに対して、Sr及びBaを所定の比率で共存させることにより、Sr単独又はBa単独では得ることのできない高い磁気特性が得られることを確認し本発明を完成するに至った。すなわち本発明は、Sr、Ba及びFeそれぞれの金属元素の総計の構成比率をSr<sub>(1-x)</sub>Ba<sub>x</sub>Fe<sub>a</sub><sup>2+</sup>Fe<sub>b</sub><sup>3+</sup>の式で表したとき、0.03≤x≤0.80、1.1≤a≤2.4、12.3≤b≤16.1である組成を有する酸化物からなるフェライト磁性材料である。この酸化物において、Sr及びBaがすべて2価でかつa=2、b=16のときには酸素Oの原子数は27となる。Sr及びBaの価数とa、bの値によって酸素Oの原子数は異なってくる。

本発明のフェライト磁性材料は、上記組成とすることにより、六方晶W型フェライトが主相をなすことになる。ここで、主相をなすとは、主相比率がモル比で50%以上の場合をいう。

また、本発明のフェライト磁性材料は、副成分としてCa成分及びSi成分の1種又は2種をCaCO<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>換算で、CaCO<sub>3</sub>:0~3.0wt%、SiO<sub>2</sub>:0.2~1.4wt%を含有することが望ましい。

- [0008] 本発明によるフェライト磁性材料は、種々の形態で実用に供することができる。具体的には、本発明によるフェライト磁性材料は、フェライト焼結磁石に適用することができる。フェライト焼結磁石に適用する場合、その焼結体の平均結晶粒径が0.6μm以下であると保磁力(HcJ)が3000Oe以上得られるため望ましい。また、本発明によ

るフェライト磁性材料は、フェライト磁石粉末に適用することができる。このフェライト磁石粉末は、ボンド磁石に用いることができる。つまり、本発明によるフェライト磁性材料は、樹脂中に分散されるフェライト磁石粉末としてボンド磁石を構成することができる。さらに本発明によるフェライト磁性材料は、膜状の磁性相として磁気記録媒体を構成することもできる。なお、本発明における平均結晶粒径は数平均結晶粒径であり、その測定方法は後述する。

- [0009] 本発明によるフェライト焼結磁石は、Sr及びBaを含む六方晶W型フェライトを磁性相として含み、平均結晶粒径が $0.6\mu m$ 以下の焼結体からなる。このフェライト焼結磁石は、保磁力(HcJ)が3000Oe以上、残留磁束密度(Br)が4600G以上、角型比(Hk/HcJ)が85%以上という優れた特性を有する。この特性は、Ba/Sr+Ba(モル比)が、0.03～0.80である場合に得ることができる。
- [0010] 以上の本発明によるフェライト焼結磁石の製造方法として、Sr、Ba及びFeを含む原料粉末混合物を仮焼きする工程Aと、工程Aで得られた仮焼体を粗粉碎する工程Bと、工程Bで得られた粗粉末を所定粒度まで微粉碎する工程Cと、工程Cで得られた微粉末を磁場中で成形する工程Dと、工程Dで得られた成形体を焼成して六方晶W型フェライトを磁性相とする焼結体を得る工程Eと、を備えることを特徴とするフェライト焼結磁石の製造方法を提供する。
- [0011] 本発明は、六方晶W型フェライト中にSr及びBaが共存するフェライト磁性材料、特に焼結磁石を得る。そのために原料粉末混合物がSr及びBaを含むが、このSr及び／又はBaを仮焼き後に添加することもできる。ただし、この仮焼き後におけるSr及び／又はBaの添加は、磁場中で成形する工程D以前に行う必要がある。
- [0012] また本発明の、フェライト焼結磁石の製造方法において、微粉碎する工程Cは、粗粉末を所定粒度まで粉碎する第1の微粉碎工程と、第1の微粉碎工程で得られた粉碎粉末を酸素濃度が10vol%以下の雰囲気において所定時間、所定温度に保持する粉末熱処理工程と、粉末熱処理工程を経た粉碎粉末を所定粒度まで粉碎する第2の微粉碎工程と、を含むことが磁気特性の向上にとって望ましい。

## 発明の効果

- [0013] 以上説明したように、本発明によれば、所定比率でSr及びBaが共存する六方晶W

型フェライトを用いることにより、これまで知られているSrを単独で含む六方晶W型フェライトよりも磁気特性、特に保磁力(HcJ)を向上することができる。具体的には、3000Oe以上の保磁力(HcJ)及び4600kG以上の残留磁束密度(Br)を得ることができる。

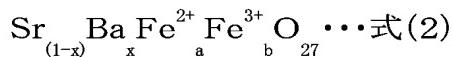
### 発明を実施するための最良の形態

[0014] 以下、実施の形態に基づいてこの発明を詳細に説明する。

#### <組成>

本発明のフェライト磁性材料は、Sr、Ba及びFeそれぞれの金属元素の総計の構成比率を、 $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Ba}_x\text{Fe}^{2+}_{a}\text{Fe}^{3+}_{b}\text{O}_{27}$ の式(1)で表したとき、 $0.03 \leq x \leq 0.80$ 、 $1.1 \leq a \leq 2.4$ 、 $12.3 \leq b \leq 16.1$ である組成を有する酸化物からなる。

この酸化物において、Sr及びBaがすべて2価でかつ $a=2$ 、 $b=16$ のときには下記式(2)に示すように、酸素Oの原子数は27となる。但し、Sr及びBaの価数とa、bの値によって酸素Oの原子数は異なってくる。後述実施例において、x、a、bの値に拘わらず酸素Oの原子数を27と表示してあるが、実際の酸素Oの原子数は、これから偏倚した値を示すことがあり、そのような場合も本願発明は包含する。



なお、上記式(1)、(2)においてx、a及びbはそれぞれモル比を表す。

[0015] 本発明のフェライト磁性材料は、Sr及びBaが共存するところに特徴があり、この2つの原子の共存により磁気特性、特に保磁力を向上することができる。保磁力向上の理由は明らかではないが、Sr及びBaが共存することにより焼結体を構成する結晶粒が微細化しており、この結晶粒微細化が保磁力向上に寄与しているものと解される。

上記式(1)において、xが0.03未満又は0.80を超えると磁気特性向上効果を享受することができなくなる。そこで本発明では、xを $0.03 \leq x \leq 0.80$ の範囲とする。xの好ましい範囲は $0.10 \leq x \leq 0.65$ 、xのより好ましい範囲は $0.15 \leq x \leq 0.50$ である。

[0016] 上記式(1)において、 $\text{Fe}^{2+}$ の割合を示すaは、 $1.1 \leq a \leq 2.4$ とする。aが1.1未満になると、W相よりも飽和磁化( $4\pi I_s$ )が低いM相、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ (ヘマタイト)相が生成して、飽和磁化( $4\pi I_s$ )が低下してしまう。一方、aが2.4を超えると、スピネル相が生成し

て、保磁力(HcJ)が低下してしまう。よって、aを1. 1≤a≤2. 4の範囲とする。aの好ましい範囲は1. 5≤a≤2. 4、より好ましい範囲は1. 6≤a≤2. 1である。

また、 $\text{Fe}^{3+}$ の割合を示すbは、12. 3≤b≤16. 1の範囲とする。1. 1≤a≤2. 4の範囲の時、bが12. 3未満になると、スピネル相が生成して保磁力(HcJ)が低下する。

一方、bが16. 1を超えると、M相、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ (ヘマタイト)相が生成して、飽和磁化( $4\pi I_s$ )が低下してしまう。よって、bを12. 3≤b≤16. 1の範囲とする。bの好ましい範囲は12. 9≤b≤15. 6、より好ましい範囲は12. 9≤b≤14. 9である。

[0017] 本発明のフェライト磁性材料が焼結磁石として実施される場合、上記式(1)で示される組成の他に、例えば $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ に起因するCa成分及び／又はSi成分を含有することができる。これら成分を含むことにより、保磁力(HcJ)、結晶粒径の調整等を行うことができ、高いレベルで保磁力(HcJ)及び残留磁束密度(Br)を兼備するフェライト焼結磁石を得ることができる。

[0018] Ca成分、Si成分は $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 換算で、 $\text{CaCO}_3$ :0～3. 0wt%、 $\text{SiO}_2$ :0. 2～1. 4wt%とすることが好ましい。

$\text{SiO}_2$ が0. 2wt%未満では、 $\text{SiO}_2$ の添加効果が不十分である。また、 $\text{CaCO}_3$ が3. 0wt%を超えると磁気特性低下の要因となるCaフェライトを生成するおそれがある。さらに、 $\text{SiO}_2$ が1. 4wt%を超えると、残留磁束密度(Br)が低下する傾向にある。以上より、本発明におけるCa成分、Si成分の量は $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 換算で、 $\text{CaCO}_3$ :0～3. 0wt%、 $\text{SiO}_2$ :0. 2～1. 4wt%とする。 $\text{CaCO}_3$ 及び $\text{SiO}_2$ は、各々、 $\text{CaCO}_3$ :0. 2～1. 5wt%、 $\text{SiO}_2$ :0. 2～1. 0wt%の範囲で含むことが望ましく、さらには $\text{CaCO}_3$ :0. 3～1. 2wt%、 $\text{SiO}_2$ :0. 3～0. 8wt%の範囲で含むことが好ましい。

[0019] 本発明によるフェライト焼結磁石は、六方晶W型フェライトを磁性相として含み、この磁性相はSr及びBaを含む。Sr及びBaの両者を含むことにより、結晶粒の平均粒径が0. 6 μm以下という微細な組織を有することができる。そして、このフェライト焼結磁石は、3000Oe以上の保磁力(HcJ)、4600G以上の残留磁束密度(Br)、85%以上の角型比(Hk/HcJ)を備えている。

式(1)におけるxの値を0. 10≤x≤0. 65の範囲内とすることにより、3200Oe以上の保磁力(HcJ)、4600G以上の残留磁束密度(Br)、85%以上の角型比(Hk/Hc

J)を兼備することもできる。

[0020] 本発明によるフェライト磁性材料の組成は、蛍光X線定量分析などにより測定することができる。また、本発明は、主成分及び副成分以外の成分の含有を排除するものではない。例えば、 $\text{Fe}^{2+}$ サイトまたは $\text{Fe}^{3+}$ サイトの一部を他の元素で置換することもできる。

[0021] 本発明のフェライト磁性材料は、前述のように、フェライト焼結磁石、フェライト磁石粉末、樹脂中に分散されるフェライト磁石粉末としてボンド磁石、及び膜状の磁性相として磁気記録媒体のいずれかを構成することができる。

本発明によるフェライト焼結磁石、ボンド磁石は所定の形状に加工され、以下に示すような幅広い用途に使用される。例えば、フューエルポンプ用、パワーウィンド用、ABS(アンチロック・ブレーキ・システム)用、ファン用、ワイパ用、パワーステアリング用、アクティブサスペンション用、スタータ用、ドアロック用、電動ミラー用等の自動車用モータとして用いることができる。また、FDDスピンドル用、VTRキャプスタン用、VTR回転ヘッド用、VTRリール用、VTRローディング用、VTRカメラキャプスタン用、VTRカメラ回転ヘッド用、VTRカメラズーム用、VTRカメラフォーカス用、ラジカセ等キャプスタン用、CD, LD, MDスピンドル用、CD, LD, MDローディング用、CD, LD光ピックアップ用等のOA、AV機器用モータとして用いることができる。また、エアコンコンプレッサー用、冷蔵庫コンプレッサー用、電動工具駆動用、扇風機用、電子レンジファン用、電子レンジプレート回転用、ミキサ駆動用、ドライヤーファン用、シェーバー駆動用、電動歯ブラシ用等の家電機器用モータとしても用いることができる。さらにまた、ロボット軸、関節駆動用、ロボット主駆動用、工作機器テーブル駆動用、工作機器ベルト駆動用等のFA機器用モータとして用いることも可能である。その他の用途としては、オートバイ用発電器、スピーカ・ヘッドホン用マグネット、マグネットロン管、MRI用磁場発生装置、CD-ROM用クランプ、ディストリビュータ用センサ、ABS用センサ、燃料・オイルレベルセンサ、マグネットラッチ、アイソレータ等に好適に使用される。

[0022] 本発明のフェライト磁石粉末をボンド磁石とする場合には、その平均粒径を0.1～5  $\mu\text{m}$ とすることが望ましい。ボンド磁石用粉末のより望ましい平均粒径は0.1～2  $\mu$

m、さらに望ましい平均粒径は0.1～1 μ mである。なお、本発明における平均粒径は数平均粒径であり、その測定方法は以下のとおりとした。SEM(走査型電子顕微鏡)写真を撮影し、個々の粒子を認識した後、画像解析により個々の粒子の重心を通る最大径を求め、それを粒径とした。そして、平均粒径は1試料あたり100個程度の粒子について計測を行い、全測定粒子の結晶粒径の平均値を平均粒径とした。

ボンド磁石を製造する際には、フェライト磁石粉末を樹脂、金属、ゴム等の各種バインダと混練し、磁場中または無磁場中で成形する。バインダとしては、NBR(アクリロニトリルブタジエン)ゴム、塩素化ポリエチレン、ポリアミド樹脂が好ましい。成形後、硬化を行ってボンド磁石とする。なお、フェライト磁石粉末をバインダと混練する前に、後述する熱処理を施すことが望ましい。

[0023] 本発明のフェライト磁性材料を用いて、磁性層を有する磁気記録媒体を作製することができる。この磁性層は、上述した組成式(1)で表わされるW型のフェライト相を含む。磁性層の形成には、例えば蒸着法、スパッタ法を用いることができる。スパッタ法で磁性層を形成する場合には、本発明によるフェライト焼結磁石をターゲットとして用いることもできる。なお、磁気記録媒体としては、ハードディスク、フレキシブルディスク、磁気テープ等が挙げられる。

[0024] 次に、本発明のフェライト磁性材料の好適な製造方法について説明する。本発明のフェライト焼結磁石の製造方法は、配合工程、仮焼き工程、粗粉碎工程、微粉碎工程、磁場中成形工程、成形体熱処理工程及び焼成工程を含む。ここで、微粉碎工程は、第1の微粉碎と第2の微粉碎に分かれ、かつ第1の微粉碎と第2の微粉碎の間に粉末熱処理工程を行う。

[0025] <配合工程>

各原料を秤量後、湿式アトライタ、ボールミル等で1～16時間程度混合、粉碎処理する。原料粉末としては酸化物、または焼結により酸化物となる化合物を用いることができる。なお、以下ではSrCO<sub>3</sub>粉末、BaCO<sub>3</sub>粉末及びFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(ヘマタイト)粉末を用いる例を説明するが、SrCO<sub>3</sub>粉末、BaCO<sub>3</sub>粉末は炭酸塩として添加する形態のほかに酸化物として添加することもできる。Feについても同様でFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>以外の化合物として添加することもできる。さらに、Sr、Ba及びFeを含む化合物を用いることも可能であ

る。また、この配合工程において、副成分、つまり $\text{CaCO}_3$ 粉末、 $\text{SiO}_2$ 粉末を添加することもできる。

各原料の配合比は、最終的に得たい組成に対応させることができるが、本発明はこの形態に限定されない。例えば、 $\text{SrCO}_3$ 粉末、 $\text{BaCO}_3$ 粉末及び $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 粉末のいずれかを、仮焼き後に添加して最終組成になるように調整してもよい。

[0026] <仮焼き工程>

配合工程で得られた混合粉末材料を1100～1400°Cで仮焼きする。この仮焼きを窒素ガスやアルゴンガスなどの非酸化性雰囲気中で行うことにより、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ (ヘマタイト)粉末中の $\text{Fe}^{3+}$ が還元されることにより $\text{Fe}^{2+}$ が発生し、W型フェライトが生成される。但し、この段階で $\text{Fe}^{2+}$ の量を十分に確保できなければ、W相の他にM相またはヘマタイト相が存在することになる。なお、W単相のフェライトを得るためにには、酸素分圧を調整することが有効である。酸素分圧を下げると、 $\text{Fe}^{3+}$ が還元されて $\text{Fe}^{2+}$ が生成しやすくなるからである。

配合工程において副成分をすでに添加している場合には、仮焼体を所定の粒度に粉碎することによりフェライト磁石粉末とすることもできる。

[0027] <粗粉碎工程>

仮焼体は一般に顆粒状なので、これを粗粉碎することが好ましい。粗粉碎工程では、振動ミル等を用い、平均粒径が0.5～10 μmになるまで処理する。ここで得られた粉末を粗粉ということにする。

[0028] <第1の微粉碎工程>

第1の微粉碎工程では粗粉をアトライタやボールミル、或いはジェットミルなどによって、湿式或いは乾式粉碎して平均粒径で0.08～0.8 μm、好ましくは0.1～0.4 μm、より好ましくは0.1～0.2 μmに粉碎する。この第1の微粉碎工程は、粗粉をなくすこと、さらには磁気特性向上のために焼結後の組織を微細にすることを目的として行うものであり、比表面積(BET法による)としては20～25 m<sup>2</sup>/gの範囲とするのが好ましい。

粉碎方法にもよるが、粗粉碎粉末をボールミルで湿式粉碎する場合には、粗粉碎粉末200gあたり60～100時間処理すればよい。

なお、保磁力の向上や結晶粒径の調整のために、第1の微粉碎工程に先立って $\text{CaCO}_3$ と $\text{SiO}_2$ 、或いはさらに $\text{SrCO}_3$ や $\text{BaCO}_3$ 等の粉末を添加してもよい。

[0029] <粉末熱処理工程>

粉末熱処理工程では、第1の微粉碎で得られた微粉を600～1200°C、より好ましくは700～1000°Cで、1秒～100時間保持する熱処理を行う。

第1の微粉碎を経ることにより0.1 μm未満の粉末である超微粉が不可避的に生じてしまう。超微粉が存在すると後続の磁場中成形工程で不具合が生じることがある。例えば、湿式成形時に超微粉が多いと水抜けが悪く成形できない等の不具合が生じる。そこで、本実施の形態では磁場中成形工程に先立ち熱処理を行う。つまり、この熱処理は、第1の微粉碎で生じた0.1 μm未満の超微粉をそれ以上の粒径の微粉（例えば0.1～0.2 μmの微粉）と反応させることにより、超微粉の量を減少させることを目的として行うものである。この熱処理により超微粉が減少し、成形性を向上させることができる。

[0030] このときの熱処理雰囲気は、仮焼きで生成した $\text{Fe}^{2+}$ が酸化により $\text{Fe}^{3+}$ となることを避けるために、非酸化性雰囲気とする。本発明における非酸化性雰囲気とは、窒素ガス、Arガス等の不活性ガス雰囲気を含む。また本発明の非酸化性雰囲気は、10vol %以下の酸素の含有を許容する。この程度の酸素の含有であれば、上記温度での保持において $\text{Fe}^{2+}$ の酸化は無視できる程度である。熱処理雰囲気の酸素含有量は、1vol%以下、さらには0.1vol%以下であることが望ましい。

[0031] <第2の微粉碎工程>

続く第2の微粉碎工程では熱処理された微粉碎粉末をアトライタやボールミル、或いはジェットミルなどによって、湿式或いは乾式粉碎して平均粒径で0.8 μm以下、好ましくは0.1～0.4 μm、より好ましくは0.1～0.2 μmに粉碎する。この第2の微粉碎工程は、粒度調整やネッキングの除去、添加物の分散性向上を目的として行うものであり、比表面積(BET法による)としては10～20 m<sup>2</sup>/g、さらには10～15 m<sup>2</sup>/gの範囲とするのが好ましい。この範囲に比表面積が調整されると、超微粒子が存在していたとしてもその量は少なく、成形性に悪影響を与えない。つまり、第1の微粉碎工程、粉末熱処理工程及び第2の微粉碎工程を経ることにより、成形性に悪影響を

与えることなく、かつ焼結後の組織を微細化するという要求を満足することができる。

粉碎方法にもよるが、ボールミルで湿式粉碎する場合には、微粉碎粉末200gあたり10～40時間処理すればよい。第2の微粉碎工程を第1の微粉碎工程と同程度の条件で行うと超微粉が再度生成されることになると、第1の微粉碎工程ですでに所望する粒径がほとんど得られていることから、第2の微粉碎工程は、通常、第1の微粉碎工程よりも粉碎条件が軽減されたものとする。ここで、粉碎条件が軽減されているか否かは、粉碎時間に限らず、粉碎時に投入される機械的なエネルギーを基準にして判断すればよい。

なお、保磁力の向上や結晶粒径の調整のために、第2の微粉碎工程に先立って $\text{CaCO}_3$ と $\text{SiO}_2$ 、或いはさらに $\text{SrCO}_3$ や $\text{BaCO}_3$ 等の粉末を添加してもよい。

[0032] 焼成工程において還元効果を発揮するカーボン粉末を、この第2の微粉碎工程に先立って添加することができる。カーボン粉末の添加は、W型フェライトを単相に近い状態(または単相)で生成させる上で有効である。ここで、カーボン粉末の添加量(以下、「カーボン量」という)は原料粉末に対して0.05～0.7wt%の範囲とする。カーボン量をこの範囲とすることで、後述する焼成工程におけるカーボン粉末の還元剤としての効果を十分に享受することができるとともに、カーボン粉末添加なしの場合よりも高い飽和磁化( $\sigma_s$ )を得ることができる。本発明における好ましいカーボン量は0.1～0.65wt%、より好ましいカーボン量は0.15～0.6wt%である。なお、添加するカーボン粉末としては、カーボンブラック等の公知の物質を用いることができる。

[0033] 本発明においては、添加されたカーボン粉末が成形体中で偏析するのを抑制するために、一般式 $\text{C}_n(\text{OH})_n\text{H}_{n+2}$ で表される多価アルコールを添加することが好ましい。ここで、上記一般式において、炭素数nは4以上とする。炭素数nが3以下であると、カーボン粉末の偏析抑制効果が不十分となる。炭素数nの好ましい値は4～100、より好ましくは4～30、さらに好ましくは4～20、より一層好ましくは4～12である。多価アルコールとしてはソルビトールが望ましいが、2種類以上の多価アルコールを併用してもよい。また、本発明で用いる多価アルコールに加えて、他の公知の分散剤をさらに使用してもよい。

[0034] 上記した一般式は、骨格がすべて鎖式であってかつ不飽和結合を含んでいない場

合の式である。多価アルコール中の水酸基数、水素数は一般式で表される数よりも多少少なくてよい。上記一般式において、飽和結合に限らず不飽和結合を含んでいてもよい。また基本骨格は鎖式であっても環式であってもよいが、鎖式であることが好ましい。また水酸基数が炭素数nの50%以上であれば、本発明の効果は実現するが、水酸基数が多いほうが好ましく、水酸基数と炭素数とが一致することが最も好ましい。この多価アルコールの添加量としては、添加される粉末に対して0.05～5.0wt%、好ましくは0.1～3.0wt%、より好ましくは0.3～2.0wt%とすればよい。なお、添加した多価アルコールのほとんどは磁場中成形工程後に行われる成形体熱処理工程で分解除去される。成形体熱処理工程において分解除去されずに残存した多価アルコールについても、続く焼成工程で分解除去される。

[0035] <磁場中成形工程>

磁場中成形工程は乾式成形又は湿式成形のいずれでも行うことができるが、磁気的配向度を高くするためには、湿式成形で行うことが好ましい。よって、以下では湿式成形用スラリの調製について説明した上で、続く磁場中成形工程の説明を行う。

[0036] 湿式成形を採用する場合は、第2の微粉碎工程を湿式で行い、得られたスラリを濃縮して湿式成形用スラリを調製する。濃縮は、遠心分離やフィルタープレス等によって行えばよい。この際、フェライト磁石粉末が湿式成形用スラリ中の30～80wt%を占めることが好ましい。また、分散媒としての水には、グルコン酸(塩)、ソルビトール等の界面活性剤を添加することが好ましい。次いで、湿式成形用スラリを用いて磁場中成形を行う。成形圧力は0.1～0.5ton/cm<sup>2</sup>程度、印加磁場は5～15kOe程度とすればよい。なお、分散媒は水に限らず、非水系のものでもよい。非水系の分散媒を用いる場合には、トルエンやキシレン等の有機溶媒を用いることができる。非水系の分散媒として、トルエンまたはキシレンを用いる場合には、オレイン酸等の界面活性剤を添加することが好ましい。

[0037] <成形体熱処理工程>

本工程では、成形体を100～450°C、より好ましくは200～350°Cの低温で、1～4時間保持する熱処理を行う。この熱処理を大気中で行うことにより、Fe<sup>2+</sup>の一部が酸化されてFe<sup>3+</sup>になる。つまり、本工程では、Fe<sup>2+</sup>からFe<sup>3+</sup>への反応をある程度進行さ

せることにより、 $\text{Fe}^{2+}$ 量を所定量に制御するのである。

[0038] <焼成工程>

続く焼成工程では、成形体を1100～1270°C、より好ましくは1160～1240°Cの温度で0.5～3時間保持して焼成する。焼成雰囲気は、仮焼き工程と同様の理由により、非酸化性雰囲気中にて行う。また、本工程において、第2の微粉砕工程に先立つて添加したカーボン粉末が消失する。

[0039] 以上の工程を経ることにより、本発明のW型フェライト焼結磁石を得ることができる。このW型フェライト焼結体によれば、4600G以上、さらには4650G以上の残留磁束密度(Br)を得ることができる。また、3000Oe以上、さらには3300Oe以上の保磁力(HcJ)を得ることができる。また、本発明は得られたW型フェライト焼結磁石を粉砕してフェライト磁石粉末として用いることもできる。このフェライト磁石粉末は、ボンド磁石に用いることができる。

[0040] 以上、フェライト焼結磁石の製造方法について説明したが、フェライト磁石粉末を製造する場合も同様の工程を適宜採用することができる。本発明によるフェライト磁石粉末は、仮焼体から作製する場合と、焼結体から作製する場合の2つのプロセスにより作製することができる。

仮焼体から作製する場合には、 $\text{CaCO}_3$ 及び $\text{SiO}_2$ を仮焼き工程の前に添加する。 $\text{CaCO}_3$ 及び $\text{SiO}_2$ を添加して得られた仮焼体は、粗粉砕、粉末熱処理、微粉砕が施されてフェライト磁石粉末となる。このフェライト磁石粉末には、上述した熱処理を施した後にフェライト磁石粉末として実用に供することができる。例えば、粉末熱処理が施されたフェライト磁石粉末を用いてボンド磁石を作製する。このフェライト磁石粉末には、ボンド磁石のみに供されるものではなく、フェライト焼結磁石作製に供することもできる。したがって、フェライト焼結磁石の製造工程中に、フェライト磁石粉末が製造されているということもできる。ただし、ボンド磁石に用いる場合とフェライト焼結磁石に用いる場合とでは、その粒度が異なる場合がある。

[0041] フェライト焼結磁石からフェライト磁石粉末を作製する場合には、焼成工程の前のいずれかの段階で $\text{CaCO}_3$ 及び $\text{SiO}_2$ を添加すればよい。上述した工程により得られたフェライト焼結磁石を適宜粉砕することによりフェライト磁石粉末を作製することができる

。

以上のとおりであり、フェライト磁石粉末としては、仮焼き粉末、仮焼き及び焼成を経た後に粉碎された粉末、仮焼き後に粉碎した後、熱処理された粉末、の形態を包含している。

### 実施例 1

[0042] まず、原料粉末として、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  粉末(1次粒子径:0. 3  $\mu\text{m}$ )、 $\text{SrCO}_3$  粉末(1次粒子径:2  $\mu\text{m}$ )及び $\text{BaCO}_3$  粉末(1次粒子径:0. 05  $\mu\text{m}$ )を準備した。この原料粉末を図1の配合組成となるように秤量した後、湿式アトライダで2時間混合、粉碎した。

次いで、仮焼きを行った。仮焼きは管状炉を用い、 $\text{N}_2$  ガス雰囲気中で1時間保持する条件で行った。なお、加熱保持温度は、1300°Cとし、加熱保持温度までの昇温及び加熱保持温度からの降温の速度は5°C／分とした。

次いで、振動ミルにより解碎を行った。振動ミルによる解碎は、仮焼体220gについて10分間処理するというものであった。

[0043] 次の微粉碎はボールミルにより2段階で行った。第1の微粉碎は粗粉碎粉末210gに対して水400mlを添加して88時間処理するというものである。

第1の微粉碎後に、微粉碎粉末を $\text{N}_2$  ガス雰囲気中、800°Cで10分、1時間保持する条件で熱処理を行った。なお、加熱保持温度までの昇温及び加熱保持温度からの降温の速度は5°C／分とした。

続いて、ボールミルを用いて湿式粉碎する第2の微粉碎を行い、湿式成形用スラリを得た。なお、第2の微粉碎前に、上記熱処理がなされた微粉碎粉末に対し $\text{SiO}_2$  粉末(1次粒子径:0. 01  $\mu\text{m}$ )を0. 6wt%、 $\text{CaCO}_3$  粉末(1次粒子径:1  $\mu\text{m}$ )を0. 7wt%、 $\text{SrCO}_3$  粉末(1次粒子径:2  $\mu\text{m}$ )を0. 7wt%、カーボン粉末(1次粒子径:0. 05  $\mu\text{m}$ )を0. 4wt%それぞれ添加するとともに、多価アルコールとしてソルビトール(1次粒子径:10  $\mu\text{m}$ )を1. 2wt%添加した。

[0044] 第2の微粉碎を施して得られたスラリを遠心分離器で濃縮し、濃縮された湿式成形用スラリを用いて磁場中成形を行った。なお、印加した磁界(縦磁場)は12kOe(100 0kA／m)であり、成形体は直径30mm、高さ15mmの円柱状である。なお、いずれの成形においても不具合が生じなかった。この成形体を大気中にて300°Cで3時間

熱処理した後、窒素中で昇温速度5°C／分、最高温度1190°Cで1時間焼成して焼結体を得た。得られた焼結体の組成を理学電機(株)の蛍光X線定量分析装置SIMULTIX3550を用いて測定した。

- [0045] 次いで、得られた焼結体について、保磁力(HcJ)、残留磁束密度(Br)及び角型比(Hk/HcJ)を測定した。その結果を図1に示す。なお、保磁力(HcJ)及び残留磁束密度(Br)は、得られた焼結体の上下面を加工した後、最大印加磁場25kOeのB-Hトレーサを用いて評価した。また、Hkは、磁気ヒステリシスループの第2象限において磁化が残留磁束密度(Br)の90%になるときの外部磁界強度である。Hkが低いと、高い最大エネルギー積が得られない。Hk/HcJは、磁石性能の指標となるものであり、磁気ヒステリシスループの第2象限における角張りの度合いを表す。測定の結果を図1に示す。
- [0046] 得られた焼結体の平均結晶粒径を測定した。その結果を図1に示す。図1に示すように、なお、平均結晶粒径の測定は以下のとおりとした。焼結体A面(a軸とc軸が含まれる面)を鏡面研磨後酸エッチングし、SEM(走査型電子顕微鏡)写真を撮影し、個々の粒子を認識した後、画像解析により個々の粒子の重心を通る最大径を求め、それを焼結体粒径とした。そして、平均結晶粒径は1試料あたり100個程度の結晶粒について計測を行い、全測定粒子の結晶粒径の平均値とした。
- [0047] 得られた焼結体の相状態をX線回折により同定した。その結果を図1に示す。すべての焼結体はM相を含んでいたが、モル比で5~20%程度であった(図1の「W+M」)。ここで、本実施の形態におけるモル比は、W型フェライト、M型フェライト、ヘマタイト、スピネルそれぞれの粉末試料を所定比率で混合し、それらのX線回折強度から比較算定することにより算出した。なお、X線回折の条件は以下のとおりである。

X線発生装置:3kW

管電圧:45kV

管電流:40mA

サンプリング幅:0.02deg

走査速度:4.00deg/min

発散スリット:1.00deg

散乱スリット:1. 00deg

受光スリット:0. 30mm

[0048] 図2にSr<sub>(1-x)</sub>Ba<sub>x</sub>Fe<sub>a</sub><sup>2+</sup>Fe<sub>b</sub><sup>3+</sup>O<sub>27</sub>におけるxと保磁力(HcJ)の関係を、図3にSr<sub>(1-x)</sub>Ba<sub>x</sub>Fe<sub>a</sub><sup>2+</sup>Fe<sub>b</sub><sup>3+</sup>O<sub>27</sub>におけるxと残留磁束密度(Br)の関係を示す。また、図4にSr<sub>(1-x)</sub>Ba<sub>x</sub>Fe<sub>a</sub><sup>2+</sup>Fe<sub>b</sub><sup>3+</sup>O<sub>27</sub>におけるxと平均結晶粒径の関係を示す。

図2及び図3に示すように、xが大きくなる、つまりSrを置換するBaの量が多くなるにつれて保磁力(HcJ)及び残留磁束密度(Br)が向上することがわかる。ただし、保磁力(HcJ)及び残留磁束密度(Br)の向上の効果にはピークが存在している。以上の結果より、本発明では、xを0. 03≤x≤0. 8とする。

ところで、図4に示すように、Srの一部をBaで置換することにより、結晶粒が微細化されることがわかる。そして、結晶粒の微細化効果の傾向が、保磁力(HcJ)の向上効果の傾向と合致していることから、保磁力(HcJ)の向上効果は、この結晶粒が微細化に起因するものと解される。

## 実施例 2

[0049] 第2の微粉碎時に、カーボン粉末(1次粒子径:0. 05 μm)を0. 4wt%、ソルビトル(1次粒子径:10 μm)を1. 2wt%添加するとともに、図5に示す化合物を添加した以外は、実施例1のNo. 5と同様の条件で焼結体を作製し、さらに実施例1と同様にして保磁力(HcJ)、残留磁束密度(Br)及び角型比(Hk/HcJ)を測定した。その結果を図5に示す。また、得られた焼結体について、実施例1と同様に組成分析を行った。その結果を図6に示す。

[0050] 図5及び図6に示すように、本発明のx、a及びbの範囲において、第2の微粉碎時の添加物を調整することにより、4600G以上の残留磁束密度(Br)を有しながら、3500Oeあるいは3600Oe以上の保磁力(HcJ)を得ることができる。

## 実施例 3

[0051] Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末(1次粒子径:0. 3 μm)、SrCO<sub>3</sub>粉末(1次粒子径:2 μm)及びBaCO<sub>3</sub>粉末(1次粒子径:0. 05 μm)を、上記式(1)のa、b及びxの値が最終的に図7になるように秤量値と成形体の熱処理温度を変更した以外は、実施例1と同様の条件で焼結体を得た。得られた焼結体について実施例1と同様の条件で磁気特性を評価し

た。その結果を図7に示す。

[0052] 図7に示すように、a、b及びxの値を本発明が推奨する範囲内とした場合には、3000Oe以上の保磁力(HcJ)、4600G以上の残留磁束密度(Br)、85%以上の角型比(Hk/HcJ)を兼備することができた。

また、得られた焼結体の相状態を実施例1と同条件でX線回折により同定した。その結果も図7に示すが焼結体にはM相を含んでいるものもあるが、モル比で0～20%程度であった。

#### 図面の簡単な説明

[0053] [図1]実施例1で作製した磁石の組成ならびに磁気特性を示す図表である。

[図2]実施例1における、 $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Ba}_x\text{Fe}_{\frac{2+}{a}}\text{Fe}_{\frac{3+}{b}}\text{O}_{27}$  のxと保磁力(HcJ)の関係を示すグラフである。

[図3]実施例1における、 $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Ba}_x\text{Fe}_{\frac{2+}{a}}\text{Fe}_{\frac{3+}{b}}\text{O}_{27}$  のxと残留磁束密度(Br)の関係を示すグラフである。

[図4]実施例1における、 $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Ba}_x\text{Fe}_{\frac{2+}{a}}\text{Fe}_{\frac{3+}{b}}\text{O}_{27}$  のxと平均結晶粒径の関係を示すグラフである。

[図5]実施例2で作製した磁石の磁気特性を示す図表である。

[図6]実施例2で作製した磁石の組成を示す図表である。

[図7]実施例3で作製した磁石の組成ならびに磁気特性を示す図表である。

## 請求の範囲

- [1] Sr、Ba及びFeそれぞれの金属元素の総計の構成比率を  
 $Sr_{(1-x)} Ba_x Fe_a^{2+} Fe_b^{3+} O_{27}$  の式で表したとき、  
 $0.03 \leq x \leq 0.80$ 、  
 $1.1 \leq a \leq 2.4$ 、  
 $12.3 \leq b \leq 16.1$  である組成を有する酸化物からなることを特徴とするフェライト磁性材料。
- [2] 前記酸化物は  $Sr_{(1-x)} Ba_x Fe_a^{2+} Fe_b^{3+} O_{27}$  で表されることを特徴とする請求項1に記載のフェライト磁性材料。
- [3] 六方晶W型フェライトが主相をなすことを特徴とする請求項1に記載のフェライト磁性材料。
- [4] 前記xが  $0.10 \leq x \leq 0.65$  の範囲内にあることを特徴とする請求項1に記載のフェライト磁性材料。
- [5] 副成分としてCa成分及びSi成分の1種又は2種を  $CaCO_3$ 、 $SiO_2$  換算で、 $CaCO_3 : 0 \sim 3.0\text{wt\%}$ 、 $SiO_2 : 0.2 \sim 1.4\text{wt\%}$  を含有することを特徴とする請求項1に記載のフェライト磁性材料。
- [6] 前記フェライト磁性材料は、フェライト焼結磁石、フェライト磁石粉末、樹脂中に分散されるフェライト磁石粉末としてボンド磁石、及び膜状の磁性相として磁気記録媒体のいづれかを構成することを特徴とする請求項1に記載のフェライト磁性材料。
- [7] 前記フェライト焼結磁石は、平均結晶粒径が  $0.6 \mu m$  以下であることを特徴とする請求項6に記載のフェライト磁性材料。
- [8] Sr及びBaを含む六方晶W型フェライトを磁性相として含み、平均結晶粒径が  $0.6 \mu m$  以下の焼結体からなることを特徴とするフェライト焼結磁石。
- [9] 保磁力(HcJ)が3000Oe以上、残留磁束密度(Br)が4600G以上、角型比(Hk・HcJ)が85%以上であることを特徴とする請求項8に記載のフェライト焼結磁石。
- [10]  $Ba/Sr + Ba$  (モル比)が、 $0.03 \sim 0.80$  であることを特徴とする請求項8に記載のフェライト焼結磁石。
- [11]  $Ba/Sr + Ba$  (モル比)が、 $0.10 \sim 0.65$  であることを特徴とする請求項8に記載の

フェライト焼結磁石。

[12] 保磁力(HcJ)が3200Oe以上、残留磁束密度(Br)が4600G以上、角型比(Hk・HcJ)が85%以上であることを特徴とする請求項11に記載のフェライト焼結磁石。

[13] Sr、Ba及びFeを含む原料粉末混合物を仮焼きする工程Aと、  
前記工程Aで得られた仮焼体を粗粉碎する工程Bと、  
前記工程Bで得られた粗粉末を所定粒度まで微粉碎する工程Cと、  
前記工程Cで得られた微粉末を磁場中で成形する工程Dと、  
前記工程Dで得られた成形体を焼成して六方晶W型フェライトを磁性相とする焼結  
体を得る工程Eと、  
を備えることを特徴とするフェライト焼結磁石の製造方法。

[14] 前記仮焼きする工程A以降、前記磁場中で成形する工程D以前に、Sr及び／又は  
Baを含む粉末を添加することを特徴とする請求項13に記載のフェライト焼結磁石の  
製造方法。

[15] 前記微粉碎する工程Cは、  
前記粗粉末を所定粒度まで粉碎する第1の微粉碎工程と、  
前記第1の微粉碎工程で得られた粉碎粉末を酸素濃度が10vol%以下の雰囲気  
において所定時間、所定温度に保持する粉末熱処理工程と、  
前記粉末熱処理工程を経た粉碎粉末を所定粒度まで粉碎する第2の微粉碎工程  
と、を含むことを特徴とする請求項13に記載のフェライト焼結磁石の製造方法。

[16] 前記粉末熱処理工程では、前記第1の微粉碎工程で得られた粉碎粉末を600～1  
200°Cで1秒から100時間保持することを特徴とする請求項15に記載のフェライト焼  
結磁石の製造方法。

[17] 前記第2の微粉碎工程は、前記第1の微粉碎工程よりも粉碎条件が軽減されたもの  
であることを特徴とする請求項15に記載のフェライト焼結磁石の製造方法。

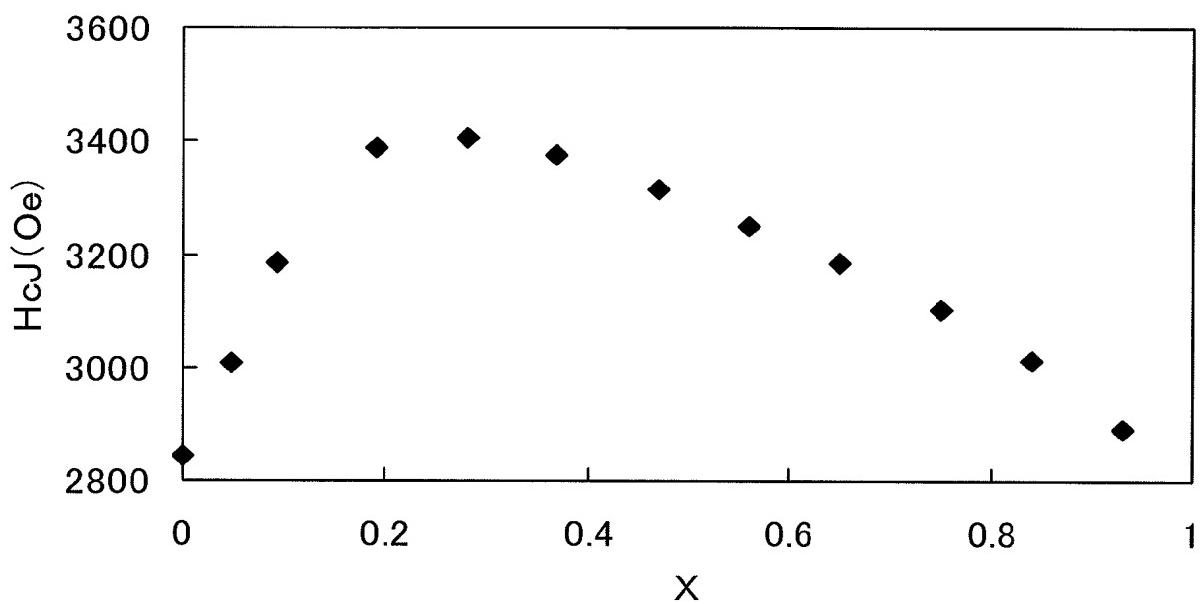
[図1]

No.	配合組成			組成分析値			HcJ [Oe]	Br [G]	Hk/HcJ [%]	平均結晶粒径 [μm]	相状態	
	a+b	a	x	a	b	x						
1		0			0	x	2845	4592	79.08	0.628	W+M	
2		0.05			0.05		3007	4627	85.04	0.544	W+M	
3		0.1			0.09		3187	4629	85.31	0.494	W+M	
4		0.2			0.19		3388	4702	85.77	0.490	W+M	
5		0.3			0.28		3406	4699	90.81	0.469	W+M	
6	18	1.7		0.4	15.1		0.37	3376	4705	86.99	0.487	W+M
7		0.5		0.47	3315		0.47	3315	4663	86.72	0.489	W+M
8		0.6		0.56	3251		0.56	3251	4660	86.92	0.498	W+M
9		0.7		0.65	3184		0.65	3184	4631	86.81	0.511	W+M
10		0.8		0.75	3103		0.75	3103	4615	86.31	0.513	W+M
11		0.9		0.84	3010		0.84	3010	4575	86.11	0.547	W+M
12		1		0.93	2889		0.93	2889	4532	85.62	0.602	W+M

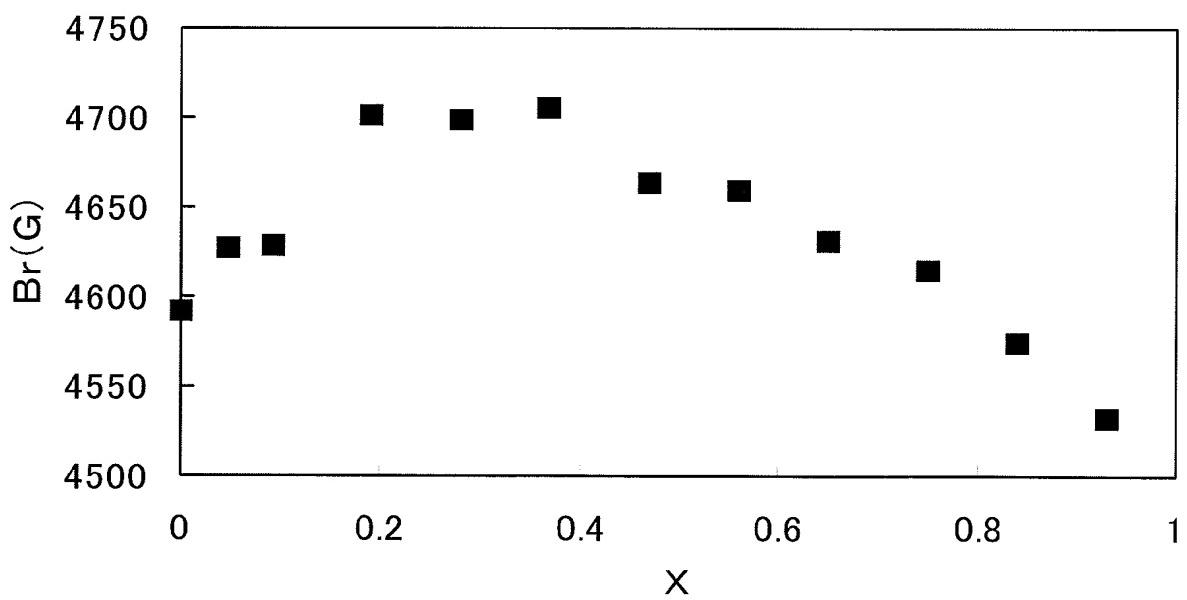
備考:

$a, b, x: Sr_{(1-x)} Ba_x Fe^{2+} {}_a Fe^{3+} {}_b O_{27}$

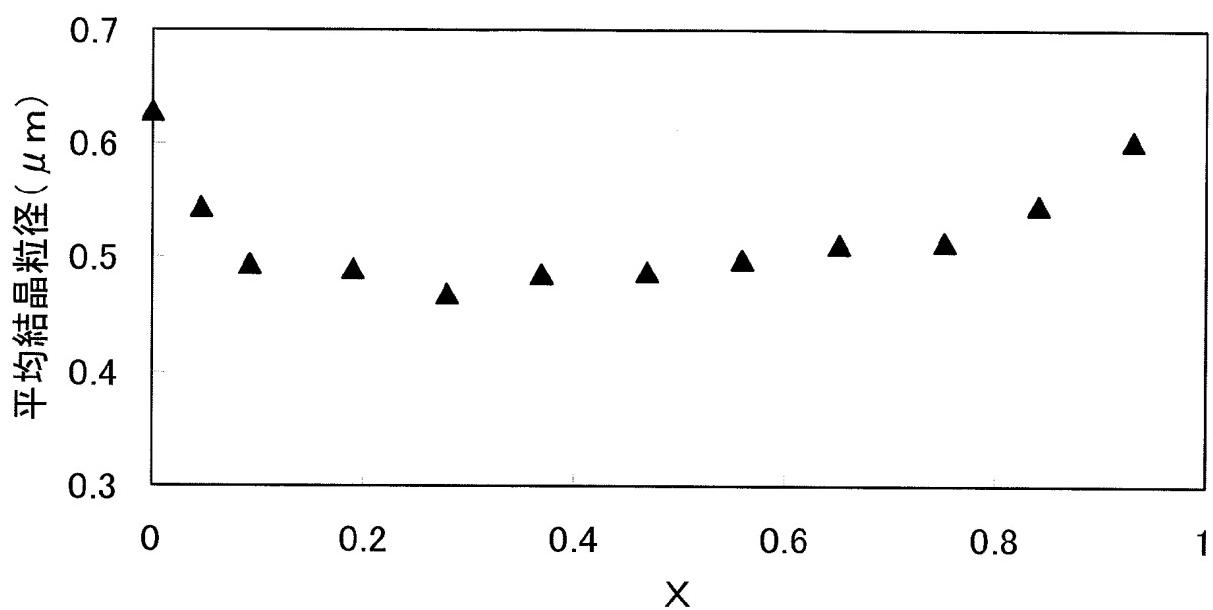
[図2]



[図3]



[図4]



[図5]

No.	第2微粉碎時添加[wt%]				HcJ [Oe]	Br [G]	Hk/HcJ [%]
	SiO <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>	SrCO <sub>3</sub>	BaCO <sub>3</sub>			
13	0	0.7	1.4	3473	4606	89.97	
14			1.75	3483	4603	91.50	
15		1.05	1.05	3385	4600	91.37	
16			1.4	3397	4602	90.13	
17		0	1.4	3309	4660	92.53	
18			1.75	3595	4656	92.12	
19			2.1	3736	4647	91.99	
20			2.45	3699	4632	91.24	
21		0.35	0.7	3254	4705	92.19	
22			1.05	3443	4635	92.56	
23			1.4	3626	4660	86.18	
24			1.75	3718	4611	89.08	
25		0.7	0.7	3571	4687	92.74	
26			1.05	3632	4675	91.18	
27			1.4	3711	4660	90.94	
28		1.05	0.7	3586	4702	91.49	
29			1.05	3693	4616	89.68	
30		1.4	0	3486	4660	90.53	
31			0.35	3583	4623	91.57	
32			0.7	3458	4608	88.54	
33	0.6	0	0.7	3180	4635	86.47	
34			1.05	3388	4693	88.54	
35			1.4	3486	4678	91.42	
36			1.75	3650	4641	90.73	
37			2.1	3571	4632	85.74	
38		0.35	0.7	3376	4656	92.56	
39			1.05	3534	4663	93.71	
40			1.4	3589	4687	90.55	
41			1.75	3400	4641	88.23	
42		0.7	0.7	3614	4666	88.18	
43			1.05	3638	4687	87.60	
44			1.4	3565	4660	87.65	
45		1.05	0.35	3602	4650	93.69	
46			0.7	3522	4681	94.03	
47		1.4	0.35	1.4	3110	4699	86.39
48	0.9	0.35	0.7	1.4	3143	4641	90.76
49			0.35	1.05	3309	4684	86.88
50		0.7	0.7	3315	4684	90.49	
51			1.05	3498	4629	89.33	
52			1.4	3583	4635	90.70	
53		1.05	1.05	3583	4629	92.43	

[図6]

添加量[wt%]		組成分析値		
SrCO <sub>3</sub>	BaCO <sub>3</sub>	a	b	x
0	0.7	1.7	15.4	0.3369
	1.05		14.9	0.3522
	1.4		14.5	0.3683
	1.75		14.1	0.3822
	2.1		13.8	0.3994
	2.45		13.4	0.412
0.35	0.7	1.7	14.8	0.3251
	1.05		14.4	0.3416
	1.4		14.0	0.3569
	1.75		13.6	0.3614
0.7	0.7	1.7	14.3	0.2873
	1.05		13.9	0.3054
	1.4		13.5	0.3204
	1.75		13.2	0.3365
1.05	0.35	1.7	14.1	0.2873
	0.7		13.8	0.3054
	1.05		13.4	0.3204
	1.4		13.1	0.3365
1.4	0	1.7	14.0	0.2617
	0.35		13.6	0.2782
	0.7		13.3	0.2955

備考:

a, b, x: Sr<sub>(1-x)</sub>Ba<sub>x</sub>Fe<sup>2+</sup><sub>a</sub>Fe<sup>3+</sup><sub>b</sub>O<sub>27</sub>

[四七]

組成分析値			HcJ [Oe]	Br [G]	Hk/HcJ [%]	相狀態
x	a	b				
0.28	1.0	15.1	3402	4588	88	W+M
	1.2		3355	4610	89	W+M
	1.5		3332	4688	91	W+M
	1.8		3456	4691	89	W+M
	2.0		3334	4667	87	W
	2.2		3077	4670	86	W
	2.5		2882	4651	79	W+S
	12.2	1.7	2891	4668	80	W+M
	13.5		3022	4667	88	W+M
	14.5		3398	4690	88	W+M
	15.5		3402	4687	87	W+M
	15.8		3325	4678	88	W+M
	16.0		3365	4615	91	W+M
	16.2		3403	4592	89	W+M

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2005/003568

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
Int.Cl<sup>7</sup> C04B35/26, H01F1/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C04B35/26-35/40, C01G49/00-49/16, H01F1/10-1/117, H01F41/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 57-18303 A (N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken), 30 January, 1982 (30.01.82), Claim 1 & US 4397796 A Claim 1 & GB 2076390 A & DE 3119731 A1 & FR 2483120 A1	1-4 5, 7-12, 14, 17
X	JP 2-180004 A (Kawasaki Steel Corp.), 12 July, 1990 (12.07.90), Claim 1; [Industrial Field of Invention]; page 3, upper right column, line 20 to lower left column, line 18; table 2 (Family: none)	1-4, 6 5, 7-12, 14-17

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E"	earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&"	document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
30 March, 2005 (30.03.05)

Date of mailing of the international search report  
19 April, 2005 (19.04.05)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Faxsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2005/003568

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001-52943 A (Hitachi Metals, Ltd.), 23 February, 2001 (23.02.01), Claims; Par. No. [0016] (Family: none)	13 5, 14-17
A	JP 2002-313618 A (Sumitomo Special Metals Co., Ltd.), 25 October, 2002 (25.10.02), Claims & US 2004/53075 A1 & US 2004/61090 A1 & EP 1365423 A1 & EP 1365424 A1 & WO 2002/063640 A1 & WO 2002/063641 A1	1-17

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2005/003568

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））  
Int.Cl. 7 C04B 35/26, H01F 1/10

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. 7 C04B 35/26~35/40, C01G 49/00~49/16, H01F 1/10~1/117,  
H01F 41/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2005年

日本国実用新案登録公報 1996-2005年

日本国登録実用新案公報 1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 57-18303 A (エヌ・ペー・フイリップス・フルーメ)	1-4
Y	ランペンファブリケン) 1982. 01. 30, 請求項1 &	5, 7-12, 14, 17
	US 4397796 A, 請求項1 & GB 2076390	
	A & DE 3119731 A1 & FR 248312	
	0 A1	
X	JP 2-180004 A (川崎製鉄株式会社) 1990. 0	1-4, 6,
Y	7. 12, 請求項1, [産業上の利用分野], 第3頁右上欄第20	5, 7-12, 14-17
	行～左下欄第18行, 第2表 (ファミリーなし)	
X	JP 2001-52943 A (日立金属株式会社) 2001.	13
Y	02. 23, 特許請求の範囲, 【0016】 (ファミリーなし)	5, 14-17

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

## 国際調査を完了した日

30. 03. 2005

## 国際調査報告の発送日

19. 4. 2005

## 国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

## 特許庁審査官（権限のある職員）

三崎 仁

4 T 8928

電話番号 03-3581-1101 内線 3415

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2002-313618 A (住友特殊金属株式会社) 2002.10.25, 特許請求の範囲 & US 2004/53075 A1 & US 2004/61090 A1 & EP 1365423 A1 & EP 1365424 A1 & WO 2002/063640 A1 & WO 2002/063641 A1	1-17